

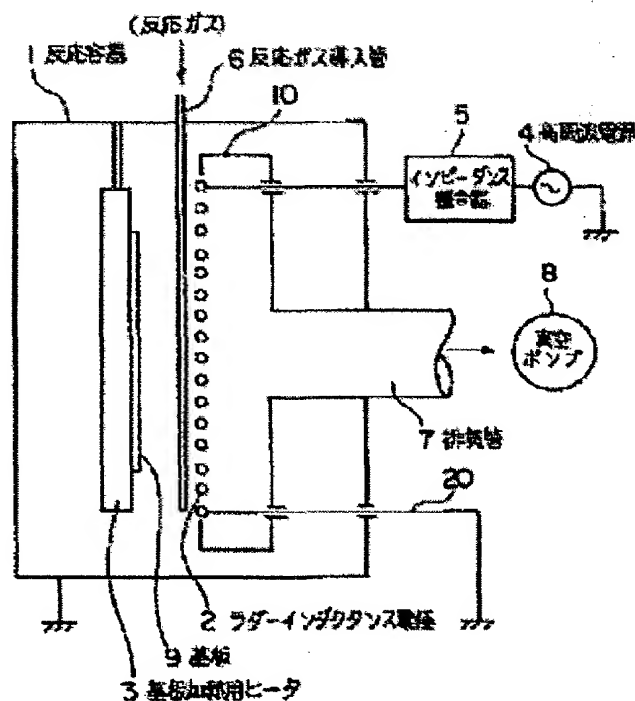
## PLASMA CHEMICAL DEPOSITION DEVICE

Patent number: JP9129555  
 Publication date: 1997-05-16  
 Inventor: MURATA MASAYOSHI; TAKEUCHI YOSHIKI;  
 TAKANO AKIMI  
 Applicant: MITSUBISHI HEAVY IND LTD  
 Classification:  
 - international: C01B33/02; B01J19/00; B01J19/08; C23C16/50;  
 H01L21/205; H01L21/285; C01B33/00; B01J19/00;  
 B01J19/08; C23C16/50; H01L21/02; (IPC1-7):  
 H01L21/205; B01J19/00; B01J19/08; C01B33/02;  
 C23C16/50; H01L21/285  
 - european:  
 Application number: JP19950278890 19951026  
 Priority number(s): JP19950278890 19951026

Report a data error here

## Abstract of JP9129555

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a plasma chemical deposition device which is capable of preventing particles from mixing in a thin film to improve its quality when it is grown at a high speed, wherein the plasma chemical deposition device is used for manufacturing the thin film used for an electronic device such as a thin film semiconductor. **SOLUTION:** A substrate heater 3 mounted with a substrate 9, a reactive gas introduction tube 6, and a ladder inductance electrode 2 surrounded with a grounded shield 10 connected to an exhaust pipe 7 are arranged in parallel in a reaction chamber 1. The reaction chamber 1 is exhausted through a vacuum pump 8 to be as high in degree of vacuum as prescribed, then  $\text{SiH}_4$  gas is fed to the reaction chamber 1 through a large number of discharge holes 6b provided to the reactive gas introduction tube 6, and when a high-frequency power is applied to the electrode 2 from a high-frequency power supply 4 through the intermediary of an impedance matching device 5, a glow plasma discharge occurs to decompose  $\text{SiH}_4$  gas.  $\text{SiH}_4$  radicals included in decomposed gas are diffused over the substrate 9 to form a thin film on the surface of the substrate 9, and the produced particles grow larger in grain diameter and are discharged out through the exhaust pipe 7 as being carried on a flow of plasma, so that the particles are restrained from reaching to the substrate 9 arranged above a spot where the particles are produced.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Published Patent Application (A)

(11) Publication Number of Patent Application: No. H9-129555

(43) Publication Date: May 16, 1997

5	(51) Int. Cl. <sup>6</sup> Identification Symbol	JPO File Number	FI	Basis for Classification
	H01L 21/205		H01L 21/205	
	B01J 19/00		B01J 19/00	L
	19/08		19/08	H
	C01B 33/02		C01B 33/02	D
10	C23C 16/50		C23C 16/50	

Request for Examination: Not made

Number of Claims: 2 OL (8 pages in total)

*Continued on the Last Page*

(21) Application Number: No. H7-278890

(22) Application Date: October 26, 1995

15

(71) Applicant: 000006208

Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

5-1-2, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo

(72) Inventor: Masayoshi MURATA

20

c/o Nagasaki Research & Development Center,

Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

717-1-5, Fukahori-machi, Nagasaki

(72) Inventor: Yoshiaki TAKEUCHI

c/o Nagasaki Research & Development Center,

Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

717-1-5, Fukahori-machi, Nagasaki

(72) Inventor: Akimi TAKANO

c/o Nagasaki Research & Development Center,

5 Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

717-1-5, Fukahori-machi , Nagasaki

(74) Agent: Patent Attorney, Akira SAKAMA (and one other)

(54) [Title of the Invention] PLASMA CHEMICAL DEPOSITION APPARATUS

10 (57) [Abstract]

[Problem] To prevent powder from being mixed into a thin film during high-speed film formation and to improve a quality of the film quality, concerning a plasma chemical deposition apparatus which manufactures a thin film used for electronic devices such as thin film semiconductors.

15 [Solution] A substrate heater 3 mounted with a substrate 9, a reactive gas introducing tube 6, and a ladder inductance electrode 2 surrounded with a ground shield 10 connected to an exhaust pipe 7 are arranged in parallel in a reaction chamber 1. The degree of vacuum in the reaction chamber 1 is made to be as high as predetermined by a vacuum pump 8, then a  $\text{SiH}_4$  gas is supplied to the reaction chamber 1 through a  
20 large number of discharge holes 6b provided for the reactive gas introducing tube 6, and when high-frequency power is applied to the electrode 2 from a high-frequency power supply 4 through an impedance matching device 5, glow plasma discharge is generated to decompose the  $\text{SiH}_4$  gas.  $\text{SiH}_3$  radicals included in a decomposition gas diffuses over the substrate 9 to form a thin film on the surface, and the produced powder is

grown larger in powder diameter and are discharged into the exhaust pipe 7 with a flow in plasma, so that the powder does not reach the substrate 9 arranged in the upper side.

[Scope of Claims]

5 [Claim 1]

A plasma chemical deposition apparatus characterized in that:

a reaction chamber;

a reactive gas discharge hole supplying a reactive gas into the reaction chamber;

10 a reactive gas outlet discharging a reactive gas;

a ladder inductance electrode for electric discharge arranged in the reaction chamber;

a power supply supplying electric power for glow discharge generation to the ladder inductance electrode for electric discharge; and

15 a substrate heater held in parallel at predetermined intervals with the ladder inductance electrode for electric discharge are included,

and glow discharge is generated by electric power supplied from the power supply and an amorphous thin film is formed on a surface of the substrate held on the substrate heater for heating the substrate,

20 wherein the reactive gas discharge hole is placed between the substrate and the ladder inductance electrode, and

wherein the reactive gas outlet is arranged so as to sandwich the ladder inductance electrode with the reactive gas discharge hole.

[Claim 2]

A plasma chemical deposition apparatus characterized in that;

a reaction chamber;

a reactive gas discharge hole supplying a reactive gas into the reaction chamber;

5 a reactive gas outlet discharging a reactive gas;

a ground plate electrode for electric discharge as an anode and a high-frequency plate electrode as a cathode which are arranged in the reaction chamber;

a power supply supplying electric power for glow discharge generation to the anode and cathode; and

10 a substrate heater inside the anode are included,

and glow discharge is generated by electric power supplied from the power supply and an amorphous thin film is formed on the substrate held on a surface of the anode,

wherein the substrate is divided and arranged at a predetermined gap on a

15 surface of the anode,

wherein the reactive gas discharge hole are placed in the gap as a path for the reactive gas, and

wherein the reactive gas outlet is arranged so as to face the reactive discharge hole on a surface of the cathode.

20 [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field to which the Invention Pertains]

The present invention relates to a plasma chemical deposition apparatus (hereinafter called a plasma CVD apparatus) applied to manufacture of a thin film used

for various electronic devices such as amorphous silicon solar cells, thin film semiconductors, optical sensors, and semiconductor protective films.

[0002]

[Conventional Art]

5           Two typical examples are described, concerning a structure of the plasma CVD apparatus which has been conventionally used in order to produce an amorphous silicon (hereinafter referred to as a-Si) thin film or a silicon nitride (hereinafter referred to as SiNx) thin film. That is to say, a method using a ladder inductance electrode as an electrode used for discharge generation and a method using a parallel plate electrode as  
10 an electrode used for discharge generation are described.

[0003]

First, concerning the method using a ladder inductance electrode, a plasma CVD apparatus using electrodes with various shapes as a ladder-like planar coil electrode is disclosed in Japanese Published Patent Application No. H4-236781. The  
15 typical example of the present method is described with reference to FIG. 8. In the drawing, a ladder inductance electrode for electric discharge 2 and a substrate heater 3 are arranged in parallel in a reaction chamber 21. High-frequency electric power of 13.56 MHz, for example, is supplied to the ladder inductance electrode for electric discharge 2 through an impedance matching device 5 from a high-frequency power  
20 supply 4. One end of the ladder inductance electrode for electric discharge 2 is connected to the high-frequency electric power supply 4, and the other end is connected to a ground wire 20 and is grounded with the reaction chamber 21.

[0004]

High-frequency electric power supplied to the ladder inductance electrode for

electric discharge 2 generates glow discharge plasma between the substrate heater 3 grounded with the reaction chamber 21 and the ladder inductance electrode for electric discharge 2, so that the glow discharge plasma flows toward a ground through the ground wire 20 of the ladder inductance electrode for electric discharge 2. It is to be noted that a coaxial cable is used for the ground wire 20.

[0005]

In the reaction chamber 21, a mixed gas of monosilane and hydrogen, for example, is supplied through a reactive gas introducing tube 26 from a cylinder which is not illustrated. The supplied reactive gas is decomposed by glow discharge plasma generated through the ladder inductance electrode 2. Then the reactive gas is held on the substrate heater 3, and is deposited on a substrate 9 heated at a predetermined temperature. In addition, the gas in the reaction chamber 21 is exhausted by a vacuum pump 8 through an exhaust pipe 27.

[0006]

Manufacture of a thin film by the above-described apparatus is described below. First, the gas in the reaction chamber 21 is exhausted by driving the vacuum pump 8. Then a mixed gas of monosilane and hydrogen, for example, is supplied through the reactive gas introducing tube (26) and the pressure in the reaction chamber 21 is kept at 0.05 - 0.5 Torr.

[0007]

High-frequency electric power is applied to the ladder inductance electrode for electric discharge 2 from the high-frequency power supply 4 in this state, whereby glow discharge plasma is generated. The reactive gas is decomposed by the glow discharge plasma generated between the ladder inductance electrode for electric discharge 2 and

the substrate heater 3. As a result, radicals including Si such as  $\text{SiH}_3$  or  $\text{SiH}_2$  are produced, and are attached to the surface of the substrate 9 so that an a-Si thin film is formed.

[0008]

5           Next, the method using a parallel plate electrode is described with reference to FIG. 9. In the drawing, a high-frequency electrode 32 and a substrate heater 33 are arranged in parallel in a reaction chamber 31. High-frequency electric power of 13.56 MHz, for example, is supplied to the high-frequency electrode 32 through the impedance matching device 5 from the high-frequency power supply 4. The substrate  
10 heater 33 is grounded with the reaction chamber 31 so as to be a ground electrode. Consequently, glow discharge plasma is generated between the high-frequency electrode 32 and the substrate heater 33.

[0009]

In the reaction chamber 31, a mixed gas of monosilane and hydrogen, for  
15 example, is supplied through a reactive gas introducing tube 36 from a cylinder which is not illustrated. The gas in the reaction chamber 31 is exhausted by the vacuum pump 8 through an exhaust pipe 37. A substrate 39 is held on the substrate heater 33 and heated at a predetermined temperature.

[0010]

20           A thin film is produced as described below by this apparatus. The gas in the reaction chamber 31 is exhausted by driving the vacuum pump. A mixed gas of monosilane and hydrogen, for example, is supplied through the reactive gas introducing tube 36, and the pressure in the reaction chamber 31 is kept at 0.05-0.5 Torr. Glow discharge plasma is generated once a voltage is applied to the high-frequency electrode



32 from the high-frequency power supply 4.

[0011]

The monosilane gas included in the gas supplied from the reactive introducing tube 36 is decomposed by the glow discharge plasma generated between the high-frequency electrode 32-the substrate heater 33. In the result, radicals including Si such as  $\text{SiH}_3$  or  $\text{SiH}_2$  is produced, and are attached to the surface of the substrate 39 so that an a-Si thin film is formed.

[0012]

[Problems to be Solved by the Invention]

Both the methods applied to the conventional apparatus described above, that is, the method using the ladder inductance electrode and the method using the parallel plate electrode have following problems.

[0013]

(1) In FIG. 8, a reactive gas, for example,  $\text{SiH}_4$  is decomposed into Si, SiH,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_3$ , H,  $\text{H}_2$ , or the like, by an electric field generated in the vicinity of the ladder inductance electrode 2, and forms an a-Si film on the surface of the substrate 9. However, for attempting to form an a-Si film at high speed, if the output of the high-frequency power supply 4 is made higher, or if the pressure during film formation is made higher to 0.5 Torr-several Torr, powder, that is, many polymers such as  $\text{Si}_2\text{H}_6$  or  $\text{Si}_3\text{H}_8$  are produced in plasma, and are mixed into the a-Si film formed on the substrate 9. As a result, the quality of the a-Si film is deteriorated because of deterioration of photoconductivity, occurrence of pinholes, or the like, and then application to solar cells, thin film semiconductors, optical sensors, and the like becomes impossible. Consequently, it was very difficult to improve film forming speed without deteriorating

film quality.

[0014]

(2) In FIG. 9, a reactive gas, for example,  $\text{SiH}_4$  is decomposed into Si, SiH,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_3$ , H,  $\text{H}_2$ , or the like, by an electric field generated between the high-frequency electrode 32 and the ground electrode 33, and forms an a-Si film on the surface of the substrate 9. However, for attempting to form an a-Si film at high speed, if the output of the high-frequency power supply 4 is made higher, or if the pressure during film formation is made higher to 0.5 Torr-several Torr, powder, that is, many polymers such as  $\text{Si}_2\text{H}_6$  or  $\text{Si}_3\text{H}_8$  are produced in plasma, and are mixed into the a-Si film formed on the substrate 39. As a result, the quality of the a-Si film is obviously deteriorated because of deterioration of photoconductivity, occurrence of pinholes, or the like, and then application to solar cells, thin film transistors, optical sensors, and the like is impossible. Consequently, it was very difficult to improve film forming speed without deteriorating film quality.

[0015]

[Means to Solve the Problem]

The present invention provides the following means in order to solve such problems.

[0016]

(1) The present invention provides a plasma chemical deposition apparatus characterized by including a reaction chamber, a reactive gas discharge hole supplying a reactive gas into the reaction chamber, a reactive gas outlet discharging a reactive gas, a ladder inductance electrode for electric discharge arranged in the reaction chamber, a power supply supplying electric power for glow discharge generation to the ladder

inductance electrode for electric discharge, and a substrate heater held in parallel at predetermined intervals with the ladder inductance electrode for electric discharge, in which glow discharge is generated by electric power supplied from the power supply and an amorphous thin film is formed on a surface of the substrate held on the substrate heater, where the reactive gas discharge hole is placed between the substrate and the ladder inductance electrode, and where the reactive gas outlet is arranged so as to sandwich the ladder inductance electrode with the reactive gas discharge hole.

[0017]

(2) In addition, the present invention provides a plasma chemical deposition apparatus characterized by including a reaction chamber, a reactive gas discharge hole supplying a reactive gas into the reaction chamber, a reactive gas outlet discharging a reactive gas, a ground plate electrode for electric discharge which is arranged as an anode and a high-frequency plate electrode which is arranged as a cathode in the reaction chamber, a power supply supplying electric power for glow discharge generation to the anode and cathode, and a substrate heater inside the anode, in which glow discharge is generated by electric power supplied from the power supply and an amorphous thin film is formed on the substrate held on a surface of the anode, where the substrate is divided and arranged at a predetermined gap on a surface of the anode, where the reactive gas discharge hole is placed in the gap as a path for the reactive gas, and where the reactive gas outlet is arranged so as to face the reactive gas discharge hole on a surface of the cathode.

[0018]

The present invention restrains an adverse effect of the powder in such a manner that the powder produced during high-speed film formation is prevented from

being mixed into an a-Si film and the direction of the flow of the reactive gas is made to flow from the substrate surface to plasma, that is, to flow to the discharge region by such a means.

[0019]

5           That is to say, in the conventional apparatus, the flow of the reactive gas faces the direction from a discharge region to a substrate, and therefore the powder whose particle diameter is grown into a visible light wavelength or more and particles aggregated with the powder are carried with the flow of the reactive gas to be discharged, and mixed into a thin film on the substrate, for example, into an a-Si film.

10   [0020]

          In the plasma chemical deposition apparatus of the present invention, powder produced in the discharge region and particles aggregated with the powder flow in the counter direction against the substrate through the discharge region from the substrate with the flow of the reactive gas discharged from a reactive gas discharge opening, and  
15   discharged from the reactive gas outlet in both (1) and (2) by the means as described above. Therefore the powder is prevented from being mixed into the thin film of the substrate surface, for example, into an a-Si film.

[0021]

          Because a  $\text{SiH}_3$  radical forming an a-Si film is electrically neutral and has the  
20   pressure of about several Torr, the  $\text{SiH}_3$  radical reaches the substrate surface from a discharge region, which has the highest radical density, by discharge phenomena. Consequently, in the condition in which an a-Si film is formed at high speed at the pressure of 0.5 Torr-a several Torr, it becomes possible to form a high-quality a-Si film into which powder is not mixed.

[0022]

[Embodiment Mode of the Invention]

Embodiment modes of the present invention are described in detail below with reference to drawings. FIG. 1 is a structural view of a plasma chemical deposition apparatus of the first embodiment mode of the present invention. In FIG. 1, reference numeral 1 is a reaction chamber, and in this reaction chamber 1, a ladder inductance electrode 2 for glow discharge plasma generation and a substrate heater 3, which holds the substrate 9 and controls the substrate temperature are attached. In addition, a reactive gas introducing tube 6 with a reactive gas discharge hole for introducing a reactive gas to the periphery of the above ladder inductance electrode 2 is arranged in the chamber 1.

[0023]

Reference numeral 4 is a high-frequency power supply connected to the ladder inductance electrode 2 through an impedance matching device 5, and supplies electric power whose frequency is 13.56 MHz, for example, to the above ladder inductance electrode 2.

[0024]

Reference numeral 10 is a ground shield, which controls electric discharge of a portion where the electric discharge is not needed. The ground shield discharges a  $\text{SiH}_4$  gas made into plasma through the above ladder inductance electrode 2 after being introduced through the above reactive gas introducing tube 6, produced powder, and the like, through an exhaust pipe 7 to be hereinafter described, by being combined and used with the exhaust pipe 7 and a vacuum pump 8 to be hereinafter described.

[0025]

FIG. 2 is a perspective view of the ladder inductance electrode 2 used for the plasma chemical deposition apparatus in FIG. 1. The ladder inductance electrode has a structure in which plural conductors are connected on the input side and on the ground side of the high-frequency electric power as shown in the drawing.

5 [0026]

FIG. 3 is a perspective view of the reactive gas introducing tube 6 used for the plasma chemical deposition apparatus in FIG. 1. The reactive gas introducing tube consists of plural tubes 6a, and has many reactive gas discharge holes 6b in each of the tubes 6a. The ladder inductance electrode 2 shown in FIG. 2 is placed in parallel with  
10 this reactive gas introducing tube b.

[0027]

A substrate 9 is placed on the above substrate heater 3. As hereinafter described, a  $\text{SiH}_3$  radical existing in  $\text{SiH}_4$  plasma generated in the ladder inductance electrode 2 diffuses by diffusion phenomenon and adsorbs to the substrate 9, whereby  
15 an a-Si film is deposited.

[0028]

Reference numeral 7 is the exhaust pipe as described above, which discharges the reactive gas and the powder by being combined and used with a ground shield 10 and a vacuum pump 8 to be hereinafter described. Reference numeral 8 is a vacuum  
20 pump, which discharges gases such as a reactive gas in the reaction chamber 1 through the above exhaust pipe 7. It is to be noted that pressure in the reaction chamber 1 is monitored by a pressure gauge, which is not illustrated, and is controlled by adjusting displacement of the above vacuum pump 8.

[0029]

Next, a method of forming an a-Si film by a apparatus of the first embodiment mode having the above structure is described below. First, the gas in the reaction chamber 1 is exhausted by activating the vacuum pump 8 so that the ultimate vacuum is  $2-3 \times 10^{-7}$  Torr.

5 [0030]

Next, a reactive gas, for example a  $\text{SiH}_4$  gas is supplied at the flow rate of about 30-100 cc per minute from the reactive gas introducing tube 6. While the pressure in the reaction chamber 1 is kept at 0.2-2.2 Torr, high-frequency electric power is supplied to the ladder inductance electrode 2 through the impedance matching device  
10 5 from the high-frequency power supply 4. Then glow discharge plasma of  $\text{SiH}_4$  is generated in the vicinity of the above ladder inductance electrode 2. This plasma decomposes the  $\text{SiH}_4$  gas and forms an a-Si film on the surface of the substrate 9.

[0031]

During formation of the above a-Si film, polymers such as  $\text{Si}_2\text{H}_6$  or  $\text{Si}_3\text{H}_8$ , that  
15 is, powder is produced in  $\text{SiH}_4$  plasma. The powder is grown into a visible light wavelength (0.4-0.8  $\mu\text{m}$ ) or more in particle diameter, and therefore is discharged toward the exhaust pipe 7 with a gas flow in the above plasma. That is to say, the powder cannot reach the substrate 9 because the substrate 9 is placed in the upper side in terms of the gas flow.

20 [0032]

On the other hand, a  $\text{SiH}_3$  radical forming an a-Si film diffuses also in the opposite direction to the flow by diffusion phenomenon because the concentration is high in the vicinity of the ladder inductance electrode 2. As a result, a high-quality a-Si film without powder is formed on the surface of the substrate 9.

[0033]

FIG. 4 is experimental results of the first mode of the present embodiment, and shows a variety of characteristics in the case where the pressure is varied from 0.2 to 2.2 Torr in the condition that a flow rate of a  $\text{SiH}_4$  gas is 100 cc per minute and that an output of the high-frequency power supply 4 is 100 W. Reference signal (a) is the experimental result of the pressure dependence of the film forming speed, reference signal (b) is the experimental result of the pressure dependence of the reflectivity, reference signal (c) is the experimental result of the pressure dependence of the photoconductivity, and reference signal (d) is the experimental result of the pressure dependence of the dark conductivity. According to these pieces of data, it can be interpreted that the effect of powder mixing was not found in each piece of data even if the pressure is increased to 2.2 Torr. It is to be noted that reflectivity of an a-Si film is 3.2 or less in the case where powder is mixed into the a-Si film, but the data of the present experimental result (b) is higher than this.

[0034]

FIG. 5 is a structural view of the plasma chemical deposition apparatus of the second embodiment mode of the present invention. In FIG. 5, reference numeral 11 is a reaction chamber. In this reaction chamber 11, high-frequency electrodes 12a and 12b for generating glow discharge plasma and a ground electrode 13 holding substrates 19a and 19b are arranged. It is to be noted that the above high-frequency electrode 12 and ground electrode 13 constitutes a pair of parallel plate electrodes, and once electric power is supplied from the high-frequency power supply 4, glow discharge plasma is generated.

[0035]



Inside the ground electrode 13, a reactive gas introducing tube 16 is arranged, and also inside the high-frequency electrode 12, an exhaust pipe 17 is arranged. The above exhaust pipe 17 is connected to the vacuum pump 18, and discharges the gas in the above reaction chamber 11.

5 [0036]

Reference numeral 4 is a high-frequency power supply, which supplies high-frequency electric power, for example, electric power of 13.56 MHz to the high-frequency electrode 12 through the impedance matching device 5. Reference numeral 40 is a ground shield, which controls unnecessary discharge. Reference  
10 numerals 14 and 15 are the first and second dielectric materials respectively, and electrically isolate the high-frequency electrode 12 from the reaction chamber 11.

[0037]

It is to be noted that pressure in the reaction chamber is monitored by a pressure gauge, which is not illustrated, and is controlled by adjusting displacement of  
15 the above vacuum pump 18.

[0038]

Next, a method of forming an a-Si film by an apparatus of the second embodiment mode of the above structure is described below. First, the gas in the reaction chamber 11 is exhausted by activating the vacuum pump 18 so that the ultimate  
20 vacuum is  $2-3 \times 10^{-7}$  Torr. A reactive gas, for example, a  $\text{SiH}_4$  gas is supplied at the flow rate of about 30-100 cc per minute from the reactive gas introducing tube 16.

[0039]

While the pressure in the reaction chamber 11 is kept at 0.2-2.2 Torr, electric power is supplied to the high-frequency electrode 12 through the impedance matching

device 5 from the high-frequency power supply 4. Then glow discharge plasma of  $\text{SiH}_4$  is generated between the ground electrode 13 and the above high-frequency electrode 12. This plasma decomposes the  $\text{SiH}_4$  gas and forms an a-Si film on the surfaces of the substrates 19a and 19b.

5 [0040]

During formation of the above a-Si film, polymers such as  $\text{Si}_2\text{H}_6$  or  $\text{Si}_3\text{H}_8$ , that is, powder is produced in  $\text{SiH}_4$  plasma. The powder is grown into a visible light wavelength (0.4-0.8  $\mu\text{m}$ ) or more in particle diameter, and therefore is carried out toward the exhaust pipe 27 with the gas flow in the above plasma. That is to say, the powder cannot reach the substrates 19a and 19b because the substrates 19a and 19b are placed in the upper side in terms of the gas flow.

[0041]

On the other hand, a  $\text{SiH}_3$  radical forming an a-Si film diffuses also in the opposite direction to the flow by diffusion phenomenon because the concentration is high between the above electrodes 12 and 13. As a result, a high-quality a-Si film without powder is formed on the surfaces of the substrates 19a and 19b.

[0042]

Experimental results of the second mode of the present embodiment is almost same as those of the first mode of the present embodiment shown in above FIG. 4, however, the film forming speed was a little lower than the data of the first mode, and the maximum speed was 5  $\text{\AA}/\text{S}$ .

[0043]

FIG. 6 is a view taken along arrows A-A in FIG. 5. Reference signal (a) illustrates an example in which a reactive gas introducing tube 16, which is opened

between the substrates 19a and 19b has a slit-like shape. Reference signal (b) illustrates a state in which plural tube-shape introducing tubes 16a are arranged. Reference signal (c) illustrates a state in which four substrates of 19a, 19b, 19c, and 19d are arranged and many reactive gas introducing tubes 16b are opened among the  
5 substrates.

[0044]

FIG. 7 is a view taken along arrows B-B in FIG. 5. Reference signal (a) illustrates a state in which an exhaust pipe 17 is opened with a slit-like shape between two pieces of the high-frequency electrodes 12a and 12b. Reference signal (b)  
10 illustrates a state in which four pieces of high-frequency electrodes of 12c, 12d, 12e, and 12f are arranged, and the exhaust pipe 17a is arranged among the electrodes.

[0045]

According to the first and second embodiment modes described above, in the plasma chemical deposition apparatus, the direction of the flow of the reactive gas is set  
15 from the substrate surface to the plasma, that is, the discharge region while powder produced at the time of high-speed formation of an a-Si thin film is prevented from being mixed into the substrate 9 or 19, whereby adverse effects of the powder are controlled. That is to say, in the conventional apparatus, the reactive gas flows in the direction from a discharge region to a substrate, and thus powder whose powder  
20 diameter is grown to be a visible light wavelength or more and particles aggregated with the powder are carried with the flow of the reactive gas to be discharged and are mixed into the a-Si film on the substrate.

[0046]

On the other hand, in the first and second embodiment modes of the present

invention, powder produced in the discharge region and particles aggregated with the powder are discharged from the substrate 9 or 19 through the discharge region in the counter direction against the substrate 9 or 19 with the flow of the reactive gas introduced from the reactive gas introducing tube 6 or 16. Therefore the powder is prevented from being mixed into an a-Si film of the surface of the substrate 9 or 19 during film formation.

[0047]

Because a  $\text{SiH}_3$  radical forming an a-Si film is electrically neutral and has the pressure of about several Torr, the  $\text{SiH}_3$  radical reaches the surface of the substrate 9 or 19 from a discharge region, which has the highest radical density, by diffusion phenomena. Consequently, in the condition in which an a-Si film is formed at high speed at the pressure of 0.5 Torr-several Torr, it becomes possible to form a high-quality a-Si film into which powder is not mixed.

[0048]

[Effect of the Invention]

As described in detail above, the plasma chemical deposition apparatus of the present invention realized placement of a substrate in the upper side of the gas flows of reactive gas supply from the reactive gas discharge hole into the reaction chamber and of reactive gas discharge from the reactive gas outlet out of the reaction chamber, and realized arrangement of a discharge region of the reactive gas in the downward side. Therefore powder produced and grown in plasma is not mixed into an a-Si film on the substrate.

[0049]

As a result, it became possible to prevent deterioration of the film quality due

to powder mixing into an a-Si film during high-speed film formation of the a-Si film, which has been thought to be difficult. Consequently, the industrial value was remarkably expanded in the field of manufacture of a-Si solar cells, TFT liquid crystal displays, a-Si optical sensors, and the like.

5 [Brief Description of the Drawings]

[FIG. 1] A structural view of a plasma chemical deposition apparatus of the first embodiment mode of the present invention

[FIG. 2] A perspective view of a ladder inductance electrode of the plasma chemical deposition apparatus of the first embodiment mode of the present invention

10 [FIG. 3] A perspective view of a reactive gas introducing tube of the plasma chemical deposition apparatus of the first embodiment mode of the present invention

[FIG. 4] Characteristic diagrams obtained in the plasma chemical deposition apparatus of the first embodiment mode of the present invention; reference signals (a), (b), (c), and (d) illustrate respectively film forming speed, reflectivity, photoconductivity, and  
15 dark conductivity

[FIG. 5] A structural view of a plasma chemical deposition apparatus of the second embodiment mode of the present invention

[FIG. 6] A view taken along arrows A-A in FIG. 5; reference signals (a), (b), and (c) illustrate respectively arrangement of two substrates and a slit-like reactive gas  
20 introducing tube, arrangement of two substrates and plural tubular reactive gas introductions and the like, and a state in which four substrates are arranged and a tubular reactive gas introducing tube is arranged among the substrates

[FIG. 7] A view taken along arrows B-B in FIG. 5; reference signals (a) and (b) illustrate respectively arrangement of two pieces of high-frequency electrodes and an exhaust

pipe and arrangement of four pieces of high-frequency electrodes and an exhaust pipe

[FIG. 8] A structural view of a conventional plasma chemical deposition apparatus using a ladder inductance electrode

[FIG. 9] A structural view of a conventional plasma chemical deposition apparatus

5 using a plate parallel electrode

[Explanation of the Reference Numerals]

- 1, 11 reaction chamber
- 2 ladder inductance electrode
- 3 substrate heater
- 10 4 high-frequency power supply
- 5 impedance matching device
- 6, 16 reactive gas introducing tube
- 7, 17 exhaust pipe
- 8, 18 vacuum pump
- 15 9, 19 substrate
- 12a, 12b, 12c, 12d high-frequency electrode (cathode)
- 13 ground electrode (anode)

*Continued from the front page*

20	(51) Int. Cl. <sup>6</sup> Identification Symbol	JPO File Number	FI	Basis for Classification
	H01L 21/285		H01L 21/285	C

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-129555

(43) 公開日 平成9年(1997)5月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L	21/205		H 0 1 L 21/205	
B 0 1 J	19/00		B 0 1 J 19/00	L
	19/08		19/08	H
C 0 1 B	33/02		C 0 1 B 33/02	D
C 2 3 C	16/50		C 2 3 C 16/50	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O.L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-278890

(22) 出願日 平成7年(1995)10月26日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 村田 正義

長崎市深堀町5丁目717番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

(72) 発明者 竹内 良昭

長崎市深堀町5丁目717番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

(72) 発明者 高野 暁己

長崎市深堀町5丁目717番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

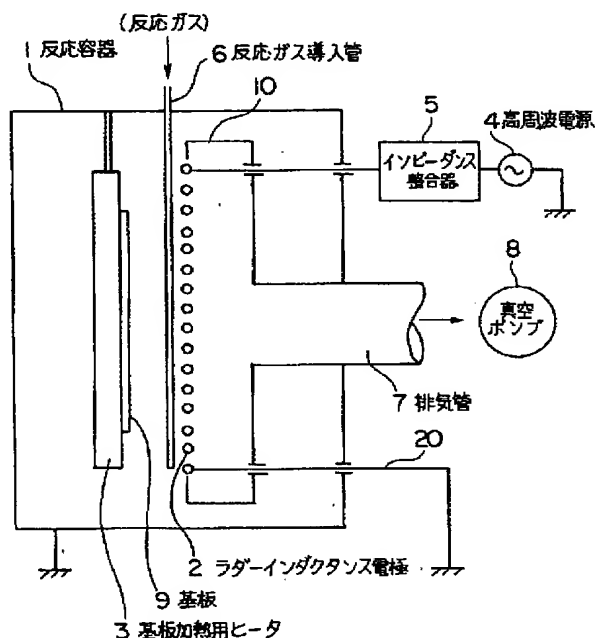
(74) 代理人 弁理士 坂間 暁 (外1名)

(54) 【発明の名称】 プラズマ化学蒸着装置

(57) 【要約】

【課題】 薄膜半導体などの電子デバイスに使用される薄膜を製造するプラズマ化学蒸着装置に関し、高速度成膜時の薄膜への粉混入を防止し、膜質の品質を高める。

【解決手段】 反応容器1には基板9を取付けた基板加熱ヒータ3、反応ガス導入管6、排気管7と連結したアースシールド10に囲まれたラダーインダクタンス電極2を平行に配置する。真空ポンプ8で所定の真空度にした後、反応ガス導入管6の多数の吐出孔6bよりSiH<sub>4</sub>ガスを供給し、高周波電源4からインピーダンス整合器5を介して電極2に高周波電力を印加するとグロープラズマ放電が発生し、SiH<sub>4</sub>ガスを分解する。分解ガスのうちSiH<sub>3</sub>ラジカルは基板9に拡散し、表面に薄膜を成形するが、発生した粉は粉径が成長しており、プラズマ内の流れに乗って排気管7へ排出されるので上流側に配置した基板9へは到達しない。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応容器と、同反応容器内に反応ガスを供給する反応ガス吐出孔と、反応ガスを排出する反応ガス排出孔と、前記反応容器内に配置された放電用ラダーインダクタンス電極と、同放電用ラダーインダクタンス電極にグロー放電発生用電力を供給する電源と、前記放電用ラダーインダクタンス電極と所定の間隔で平行に支持された基板加熱用ヒータとを有し、前記電源から供給された電力によりグロー放電を発生し、同基板加熱用ヒータ上に支持された基板表面上に非晶質薄膜を形成するプラズマ化学蒸着装置において、前記反応ガス吐出孔が前記基板と前記ラダーインダクタンス電極との間に設置され、かつ、前記反応ガス排出孔は同反応ガス吐出孔とで前記ラダーインダクタンス電極を挟む形に配置したことを特徴とするプラズマ化学蒸着装置。

【請求項2】 反応容器と、同反応容器内に反応ガスを供給する反応ガス吐出孔と、反応ガスを排出する反応ガス排出孔と、前記反応容器内に陽極として配置された放電用の接地平板電極及び陰極となる高周波平板電極と、前記陽極及び陰極にグロー放電発生用電力を供給する電源と、前記陽極の内部に基板加熱ヒータを有し、前記電源から供給された電力によりグロー放電を発生し、同陽極表面に支持された基板上に非晶質薄膜を形成するプラズマ化学蒸着装置において、前記基板は前記陽極表面に所定の隙間で分割して配され、同隙間に反応ガスの通路として前記反応ガス吐出孔を設置するとともに、前記反応ガス排出孔は前記陰極面に同反応ガス吐出孔に対面して配置したことを特徴とするプラズマ化学蒸着装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アモルファスシリコン太陽電池、薄膜半導体、光センサ、半導体保護膜などの各種電子デバイスに使用される薄膜の製造に適用されるプラズマ化学蒸着装置（以下、プラズマCVD装置とする）に関する。

## 【0002】

【従来の技術】アモルファスシリコン（以下、a-Siと記す）薄膜や窒化シリコン（以下SiN<sub>x</sub>と記す）薄膜を製造するために、従来より用いられているプラズマCVD装置の構成について、2つの代表的例について説明する。即ち、放電発生に用いる電極として、ラダーインダクタンス電極を用いる方法、及び平行平板電極を用いる方法について説明する。

【0003】まず、ラダーインダクタンス電極を用いる方法については、特開平4-236781号にはしご状平面形コイル電極として各種形状の電極を用いたプラズマCVD装置が開示されている。本方法の代表例について図8を用いて説明する。同図において、反応容器21内に、放電用ラダーインダクタンス電極2と基板加熱用ヒータ3とが平行に配置されている。放電用ラダーイン

ダクタンス電極2には、高周波電源4からインピーダンス整合器5を介して、例えば13.56MHzの高周波電力が供給される。放電用ラダーインダクタンス電極2は、一端が高周波電源4に接続されており、他端はアース線20に接続され、反応容器21とともに接地されている。

【0004】放電用ラダーインダクタンス電極2に供給された高周波電力は、反応容器21とともに接地された基板加熱用ヒータ3と放電用ラダーインダクタンス電極2との間にグロー放電プラズマを発生させ、放電用ラダーインダクタンス電極2のアース線20を介してアースへ流れる。なお、このアース線20には同軸ケーブルが用いられている。

【0005】反応容器21内には、図示しないポンベから反応ガス導入管26を通して、例えばモノシランと水素との混合ガスが供給される。供給された反応ガスは、放電用ラダーインダクタンス電極2により発生したグロー放電プラズマにより分解され、基板加熱用ヒータ3上に保持され、所定の温度に加熱された基板9上に堆積する。また、反応容器21内のガスは、排気管27を通して真空ポンプ8により排気される。

【0006】上記装置を用いて行う薄膜の製造について、以下に説明する。まず、真空ポンプ8を駆動して反応容器21内を排気した後、反応ガス導入管（26）を通して、例えば、モノシランと水素との混合ガスを供給し、反応容器21内の圧力を0.05～0.5 Torrに保つ。

【0007】この状態で、高周波電源4から放電用ラダーインダクタンス電極2に高周波電力を印加すると、グロー放電プラズマが発生する。反応ガスは、放電用ラダーインダクタンス電極2と基板加熱用ヒータ3間に生じるグロー放電プラズマによって分解され、この結果、SiH<sub>3</sub>、SiH<sub>2</sub>などのSiを含むラジカルが発生し、基板9表面に付着してa-Si薄膜が形成される。

【0008】次に、平行平板電極を用いる方法について図9を用いて説明する。同図において、反応容器31内には、高周波電極32と基板加熱用ヒータ33とが平行に配置されている。高周波電極32には、高周波電源4からインピーダンス整合器5を介して例えば13.56MHzの高周波電力が供給される。基板加熱用ヒータ33は、反応容器31とともに接地され、接地電極となっている。したがって、高周波電極32と基板加熱用ヒータ33との間でグロー放電プラズマが発生する。

【0009】反応容器31内には図示しないポンベから反応ガス導入管36を通して例えばモノシランと水素との混合ガスが供給される。反応容器31内のガスは、排気管37を通して真空ポンプ8により排気される。基板39は、基板加熱用ヒータ33上に保持され、所定の温度に加熱される。

【0010】この装置を用い、以下のようにして薄膜を



製造する。真空ポンプを駆動して反応容器31内を排気する。反応ガス導入管36を通して例えばモノシランと水素との混合ガスを供給して反応容器31内の圧力を0.05~0.5 Torrに保ち、高周波電源4から高周波電極32に電圧を印加すると、グロー放電プラズマが発生する。

【0011】反応ガス導入管36から供給されたガスのうち、モノシランガスは高周波電極32~基板加熱用ヒータ33間に生じるグロー放電プラズマによって分解される。この結果、 $\text{SiH}_3$ 、 $\text{SiH}_2$ などのSiを含むラジカルが発生し、基板39表面に付着して、a-Si薄膜が形成される。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】前述した従来装置、すなわちラダーインダクタンス電極を用いる方法及び平行平板電極を用いる方法は、いずれも、次のような問題がある。

【0013】(1)図8において、ラダーインダクタンス電極2近傍に発生した電界により反応ガス、例えば $\text{SiH}_4$ は $\text{Si}$ 、 $\text{SiH}$ 、 $\text{SiH}_2$ 、 $\text{SiH}_3$ 、 $\text{H}$ 、 $\text{H}_2$ などに分解され、基板9の表面にa-Si膜を形成する。しかしながら、a-Si膜形成の高速化を図るため、高周波電源4の出力を大きくしたり、成膜時の圧力を0.5 Torr~数Torrに高くすると、プラズマ中で粉、すなわち、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ や $\text{Si}_3\text{H}_8$ などのポリマーが多数発生し、基板9に成膜されるa-Si膜に混入する。その結果、a-Si膜は光導電率の低下やピンホールの発生などにより、品質が低下し、太陽電池、薄膜半導体及び光センサなどの応用が不可能となる。したがって、膜質を低下せずに成膜速度を向上させることは非常に困難であった。

【0014】(2)図9において、高周波電極32と接地電極33との間に発生する電界により、反応ガス、例えば $\text{SiH}_4$ は $\text{Si}$ 、 $\text{SiH}$ 、 $\text{SiH}_2$ 、 $\text{SiH}_3$ 、 $\text{H}$ 、 $\text{H}_2$ などに分解され、基板9の表面にa-Si膜を形成する。しかしながら、a-Si膜形成の高速化を図るため、高周波電源4の出力を大きくしたり、成膜時の圧力を0.5 Torr~数Torrに高くすると、プラズマ中で粉、すなわち、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ や $\text{Si}_3\text{H}_8$ などのポリマーが多数発生し、基板39に成膜されるa-Si膜に混入する。その結果、a-Si膜は光導電率の低下やピンホールの発生などにより品質が著しく低下し、太陽電池、薄膜トランジスタ及び光センサなどへの応用が不可能である。したがって、膜質を低下せずに成膜速度を向上させることは非常に困難であった。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような課題を解決するために次の手段を提供する。

【0016】(1)反応容器と、同反応容器内に反応ガスを供給する反応ガス吐出孔と、反応ガスを排出する反

応ガス排出孔と、前記反応容器内に配置された放電用ラダーインダクタンス電極と、同放電用ラダーインダクタンス電極にグロー放電発生用電力を供給する電源と、前記放電用ラダーインダクタンス電極と所定の間隔で平行に支持された基板加熱用ヒータとを有し、前記電源から供給された電力によりグロー放電を発生し、同基板加熱用ヒータ上に支持された基板表面上に非晶質薄膜を形成するプラズマ化学蒸着装置において、前記反応ガス吐出孔が前記基板と前記ラダーインダクタンス電極との間に設置され、かつ、前記反応ガス排出孔は同反応ガス吐出孔とで前記ラダーインダクタンス電極を挟む形に配置したことを特徴とするプラズマ化学蒸着装置を提供する。

【0017】(2)更に、反応容器と、同反応容器内に反応ガスを供給する反応ガス吐出孔と、反応ガスを排出する反応ガス排出孔と、前記反応容器内に陽極として配置された放電用の接地平板電極及び陰極となる高周波平板電極と、前記陽極及び陰極にグロー放電発生用電力を供給する電源と、前記陽極の内部に基板加熱ヒータを有し、前記電源から供給された電力によりグロー放電を発生し、同陽極表面に支持された基板上に非晶質薄膜を形成するプラズマ化学蒸着装置において、前記基板は前記陽極表面に所定の隙間で分割して配され、同隙間に反応ガスの通路として前記反応ガス吐出孔を設置するとともに、前記反応ガス排出孔は前記陰極面に同反応ガス吐出孔に対面して配置したことを特徴とするプラズマ化学蒸着装置も提供する。

【0018】本発明はこのような手段により、高速成膜時に発生する粉をa-Si膜中に混入させないようにして、反応ガスの流れの方向を、基板表面から流れ、プラズマすなわち、放電領域に流れるようにすることにより、粉の弊害を抑制させる。

【0019】すなわち、従来の装置では、反応ガスの流れが放電領域から基板の方向に向いているため、粒径が可視光の波長あるいはそれ以上に成長した粉及びそれらが凝集した粒子は排出される反応ガスの流れに乗って運ばれ、基板上の薄膜、例えばa-Si膜に混入する。

【0020】本発明のプラズマ化学蒸着装置では、前述のような手段により(1)、(2)のいずれにおいても放電領域で発生した粉及び粉が凝集した粒子は反応ガス吐出口より排出される反応ガスの流れに乗って基板から放電領域を介して基板より遠ざかる方向へ流れ、反応ガス排出口より排出されるので、基板表面の薄膜、例えばa-Si膜への粉の混入が防止される。

【0021】a-Si膜を形成する $\text{SiH}_4$ ラジカルは電気的には中性で、かつ、圧力が数Torr程度であるので、 $\text{SiH}_3$ ラジカル濃度が最も高い放電領域から拡散現象により、基板表面に到達する。したがって、圧力0.5 Torr~数Torrのa-Si高速成膜条件において、粉の混入しない高品質a-Si膜形成が可能となる。

## 【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面に基づいて具体的に説明する。図1は本発明の実施の第1形態に係るプラズマ化学蒸着装置の構成図である。図1において、1は反応容器であり、この反応容器1内にはグロー放電プラズマを発生させるためのラダーインダクタンス電極2と基板9を支持すると共に基板の温度を制御する基板ヒータ3が取付けられ、更に、容器1内には反応ガスを上記ラダーインダクタンス電極2周辺に導入する反応ガス吐出孔付きの反応ガス導入管6が配置されている。

【0023】4はインピーダンス整合器5を介してラダーインダクタンス電極2に接続された高周波電源であり、例えば、周波数13.56MHzの電力を上記ラダーインダクタンス電極2に供給する。

【0024】10はアースシールドであり、不必要な部分での放電を抑制し、かつ、後述の排気管7及び真空ポンプ8と組合せて使用されることにより、上記反応ガス導入管6より導入され、上記ラダーインダクタンス電極2でプラズマ化されたSiH<sub>4</sub>ガス及び発生した粉などを排気管7を介して、排出する。

【0025】図2は図1におけるプラズマ化学蒸着装置に用いられるラダーインダクタンス電極2の斜視図であり、図示のように高周波電力の入力側とアース側に複数本の導体を接続した構成となっている。

【0026】図3は図1におけるプラズマ化学蒸着装置に用いられる反応ガス導入管6の斜視図であり、複数本の管6aからなり、各管6aには多数の反応ガス吐出孔6bを有しており、図2に示すラダーインダクタンス電極2はこの反応ガス導入管6と平行に設置されている。

【0027】上記基板ヒータ3には基板9が設置されており、後述するようにラダーインダクタンス電極2で発生されるSiH<sub>4</sub>プラズマの中に存在するSiH<sub>3</sub>ラジカルが拡散現象により拡散し、吸着することによりa-Si膜が堆積する。

【0028】7は前述のように排気管であり、アースシールド10及び後述の真空ポンプ8と組合せて使用することにより、反応ガス及び粉などを排出する。8は真空ポンプで、反応容器1内の反応ガス等のガスを上記排気管7を介して排出する。なお、反応容器1内の圧力は、図示しない圧力計によりモニタされ、上記真空ポンプ8の排気量を調整することにより制御される。

【0029】次に、上記構成の実施の第1形態の装置を用いてa-Si膜を製作する方法について以下に説明する。先ず、真空ポンプ8を稼働させ、反応容器1内を排気し、到達真空度を $2\sim 3\times 10^{-7}$ Torrとする。

【0030】次に、反応ガス導入管6より反応ガス、例えば、SiH<sub>4</sub>ガスを、30~100cc/分程度の流量で供給する。反応容器1内の圧力を0.2~2.2Torrに保ちながら、高周波電源4からインピーダンス

整合器5を介してラダーインダクタンス電極2に高周波電力を供給すると、上記ラダーインダクタンス電極2の近傍にSiH<sub>4</sub>のグロー放電プラズマが発生する。このプラズマは、SiH<sub>4</sub>ガスを分解し、基板9の表面にa-Si膜を形成する。

【0031】上記a-Si成膜において、SiH<sub>4</sub>プラズマ内にはSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>やSi<sub>3</sub>H<sub>8</sub>などのポリマー、すなわち粉が発生しているが、粉は粒径で可視光波長

(0.4~0.8μm)以上に成長しているので、上記プラズマ内のガスの流れに乗って排気管7の方へ排出される。すなわち、基板9はガス流れで見ると上流側に位置しているので、粉は基板9へは到達できない。

【0032】他方、a-Si膜を形成するSiH<sub>4</sub>ラジカルは、上記ラダーインダクタンス電極2の近傍でその濃度が高いので流れに逆らった方向へも拡散現象により拡散していく。その結果、基板9の表面には、粉の無い高品質のa-Si膜が形成される。

【0033】図4は本実施の第1形態での実験結果であり、SiH<sub>4</sub>ガス流量100cc/分、高周波電源4の出力100Wの条件で、圧力を0.2~2.2Torrと変化させた場合の各種特性を示しており、(a)は成膜速度、(b)は屈折率、(c)は光導電率、(d)は暗導電率の圧力依存性を調べた実験結果である。これらのデータによると、圧力を変化させ、2.2Torrまで高くしてもいずれのデータも粉の混入による影響は認められないと判断される。なお、粉が混入した場合のa-Si膜の屈折率は3.2以下となるが、本実験結果(b)でのデータはこれよりも高くなっている。

【0034】図5は本発明の実施の第2形態に係るプラズマ化学蒸着装置の構成図である。図5において、11は反応容器であり、この反応容器11内には、グロー放電プラズマを発生させるための高周波電極12a、12bと基板19a、19bを支持する接地電極13が配置されている。なお、上記高周波電極12と接地電極13は一对の平行平板型電極を構成し、後述の高周波電源4より電力が供給されると、グロー放電プラズマが発生する。

【0035】接地電極13の内部には、反応ガス導入管16が配置され、高周波電極12の内部にも排気管17が配置されている。上記排気管17は真空ポンプ18に連結され、上記反応容器11内のガスを排出する。

【0036】4は高周波電源で、インピーダンス整合器5を介して高周波電極12に高周波電力、例えば、13.56MHzの電力を供給する。40はアースシールドで、不必要な放電を抑制する。14及び15は、それぞれ、第1及び第2の電気絶縁材で、高周波電極12と反応容器11とを電氣的に絶縁している。

【0037】なお、反応容器内の圧力は、図示しない圧力計によりモニタされ、上記真空ポンプ18の排気量を調整することにより、制御される。

【0038】次に、上記構成の実施の第2形態の装置を用い a-Si 膜を製作する方法について以下説明する。まず、真空ポンプ18を稼働させ、反応容器11内を排気し、到達真空度を  $2 \sim 3 \times 10^{-7}$  Torr とする。反応ガス導入管16より反応ガス、例えば、SiH<sub>4</sub> ガスを、30~100cc/分程度の流量で供給する。

【0039】反応容器11内の圧力を0.2~2.2 Torr に保ちながら高周波電源4からインピーダンス整合器5を介して、高周波電極12に電力を供給すると、接地電極13と上記高周波電極12の間にSiH<sub>4</sub> のグロー放電プラズマが発生する。このプラズマはSiH<sub>4</sub> ガスを分解し、基板19a、19bの表面にa-Si膜を形成する。

【0040】上記a-Si成膜において、SiH<sub>4</sub> プラズマ内にはSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub> やSi<sub>3</sub>H<sub>8</sub> などのポリマー、すなわち粉が発生しているが、粉は粒径で可視光波長

(0.4~0.8μm)以上に成長しているので、上記プラズマ内のガスの流れに乗って排気管27の方へ搬出される。すなわち、基板19a、19bはガスの流れで見ると、上流側に位置しているので、粉は基板19a、19bへ到達できない。

【0041】他方、a-Si膜を形成するSiH<sub>4</sub> ラジカルは、上記電極12、13の間でその濃度が高いので、流れに逆らった方向へも拡散現象により拡散していく。その結果基板19a、19bの表面には粉の無い高品質のa-Si膜が形成される。

【0042】本実施の第2形態における実験結果としては前述の図4に示す実施の第1形態とほぼ同じであるが、成膜速度は第1形態のデータよりやや低く、最大5Å/Sであった。

【0043】図6は図5におけるA-A矢視図であり、(a)は基板19a、19b間に開孔した反応ガス導入管16がスリット状となっている例を示し、(b)は多数の管状の導入管16aを、(c)は基板が19a、19b、19c、19dと4枚が配置され、それらの間に多数の反応ガス導入管16bが開孔している状態を示している。

【0044】図7は図5におけるB-B矢視図であり、(a)は2枚の高周波電極12a、12bの間に排気管17がスリット状に開口している状態を、(b)は高周波電極を12c、12d、12e、12fの4枚としそれらの間に排気管17aを配置した状態を示している。

【0045】以上説明の実施の第1、第2形態によれば、プラズマ化学蒸着装置において、基板9又は19にa-Si薄膜を高速成膜する時に発生する粉をa-Si膜中に混入させないようにして、反応ガスの流れの方向を、基板表面よりプラズマ、すなわち放電領域とすることにより、粉の弊害を抑制させるようにする。すなわち、従来の装置では、反応ガスの流れが放電領域から基板の方向に向いているため、粒径が可視光の波長ある

はそれ以上に成長した粉及びそれらが凝集した粒子は排出される反応ガスの流れに乗って運ばれ、基板上のa-Si膜に混入している。

【0046】これに対し、本発明の実施の第1、第2形態では、放電領域で発生した粉及び粉が凝集した粒子は、反応ガス導入管6又は16から導入される反応ガスの流れに乗って基板9又は19から放電領域を介して基板9又は19より遠ざかる方向へ排出されるので成膜時に基板9又は19表面のa-Si膜への粉の混入が防止される。

【0047】a-Si膜を形成するSiH<sub>4</sub> ラジカルは電気的には中性で、かつ、圧力が数Torr程度であるので、SiH<sub>4</sub> ラジカル濃度が最も高い放電領域から拡散現象により、基板9又は19の表面に到達する。したがって、圧力0.5Torr~数Torrのa-Si高速成膜条件において、粉の混入しない高品質a-Si膜形成が可能となる。

【0048】

【発明の効果】以上、具体的に説明したように、本発明のプラズマ化学蒸着装置は、反応容器への反応ガス吐出孔からの反応ガス供給及び反応容器外への反応ガス排出孔からの反応ガス排出のガスの流れの上流側に、基板を設置し、その下流側に反応ガスの放電領域を配置することを実現したため、プラズマ内で発生し、成長する粉が基板上のa-Si膜へ混入しなくなった。

【0049】その結果、従来困難視されていたa-Si膜高速成膜時のa-Si膜の粉混入に伴う膜質の低下が防止可能となった。したがって、a-Si太陽電池、TFT液晶ディスプレイ、及びa-Si感光体等の製造分野での工業的価値が著しく拡大した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の第1形態に係るプラズマ化学蒸着装置の構成図である。

【図2】本発明の実施の第1形態に係るプラズマ化学蒸着装置のラダーインダクタンス電極の斜視図である。

【図3】本発明の実施の第1形態に係るプラズマ化学蒸着装置の反応ガス導入管の斜視図である。

【図4】本発明の実施の第1形態に係るプラズマ化学蒸着装置で得られた特性図で、(a)は成膜速度、(b)は屈折率、(c)は光導電率、(d)は暗導電率をそれぞれ示す。

【図5】本発明の実施の第2形態に係るプラズマ化学蒸着装置の構成図である。

【図6】図5におけるA-A矢視図で、(a)は2枚の基板とスリット状の反応ガス導入管の配置を、(b)は2枚の基板と管状の多数の反応ガス導入等の配置を、

(c)は基板を4枚としてそれらの間に管状の反応ガス導入管を配置した状態をそれぞれ示す。

【図7】図5におけるB-B矢視図で、(a)は2枚の高周波電極と排気管の配置、(b)は4枚の高周波電極

(6)

特開平 9-129555

10

9

と排気管の配置をそれぞれ示す。

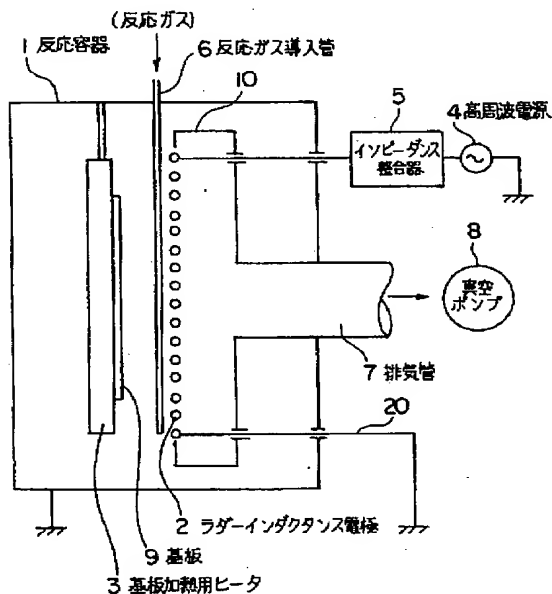
【図 8】従来のラダーインダクタンス電極を用いたプラズマ化学蒸着装置の構成図である。

【図 9】従来の平行平板電極を用いたプラズマ化学蒸着装置の構成図である。

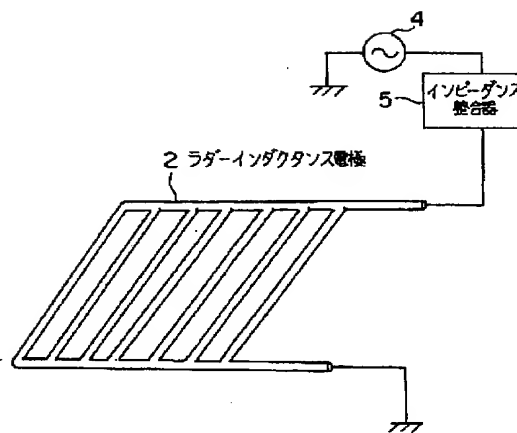
【符号の説明】

1, 11	反応容器	5	電源	インピーダンス整合器
2	ラダーインダクタンス電極	6, 16	反応ガス導入管	反応ガス
3	基板加熱用ヒータ	7, 17	排気管	排気管
4	高周波 *	8, 18	真空ポンプ	真空ポンプ
		9, 19	基板	基板
		12a, 12b, 12c, 12d	高周波電極 (陰極)	高周波電極 (陰極)
		13	接地電極 (陽極)	接地電極 (陽極)

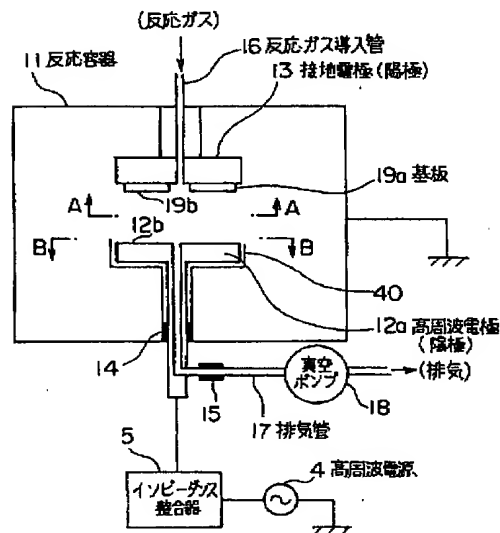
【図 1】



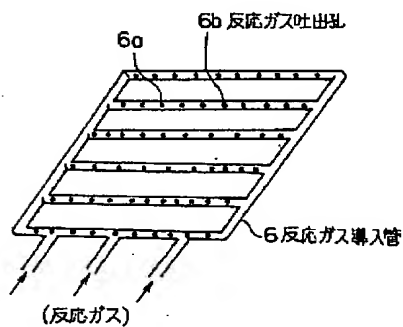
【図 2】



【図 5】



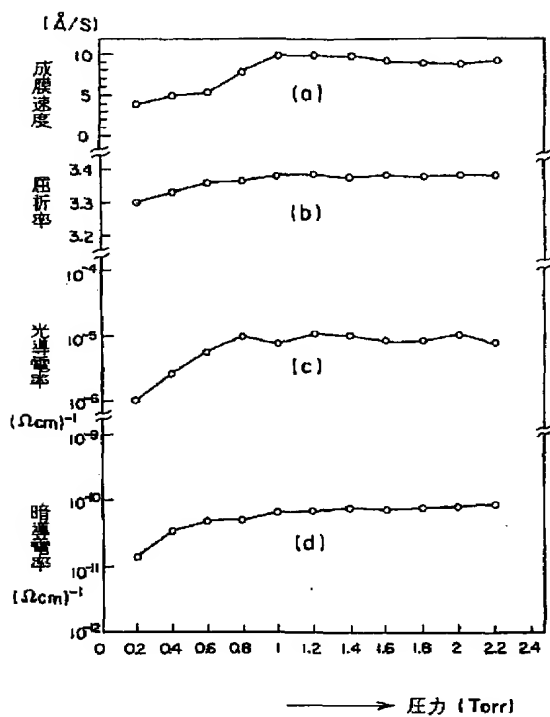
【図 3】



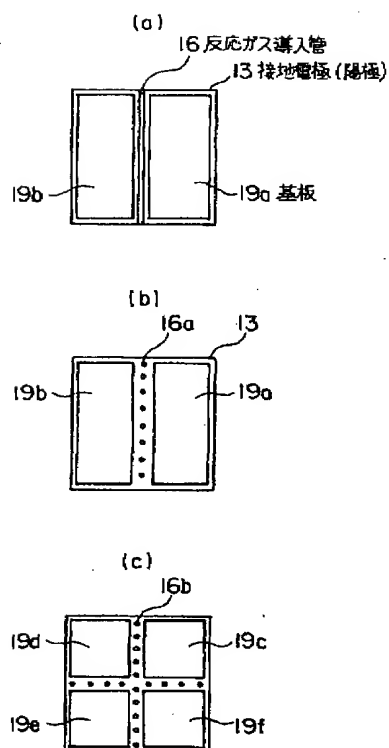
(7)

特開平 9-129555

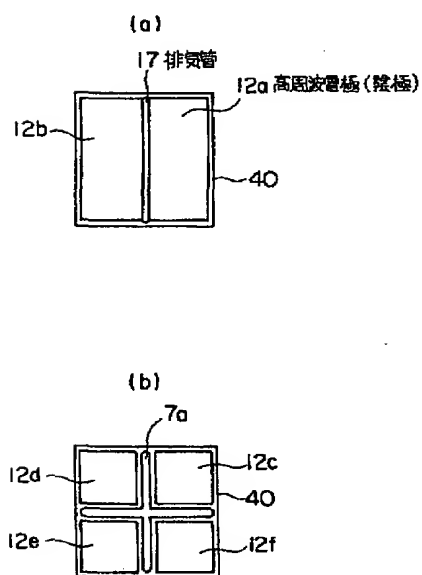
【図 4】



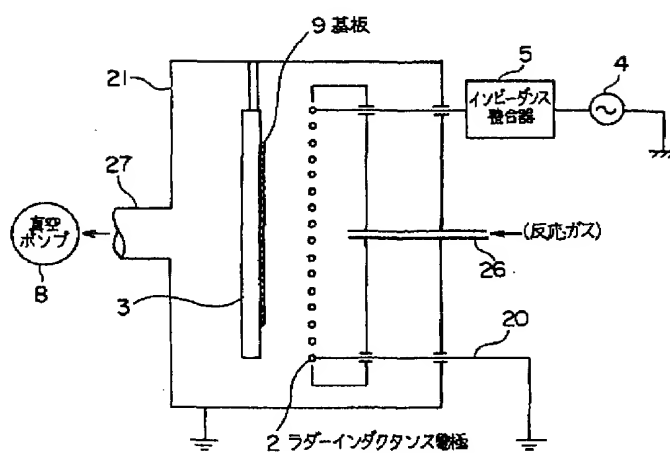
【図 6】



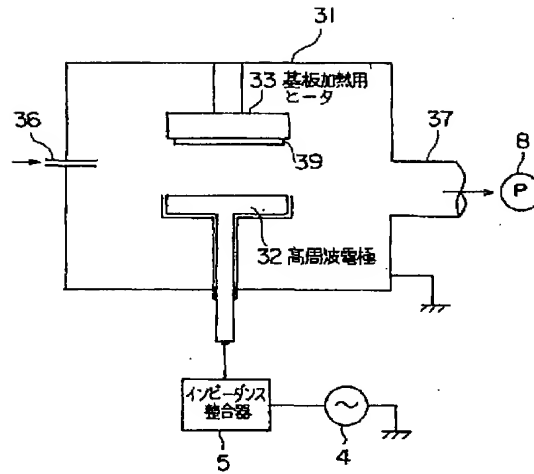
【図 7】



【図 8】



【図9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
H 0 1 L 21/285

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 L 21/285

技術表示箇所

C